

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-105992

(43)Date of publication of application : 27.04.1993

---

(51)Int.Cl. C22C 38/00  
C22C 19/00  
H01L 41/20

---

(21)Application number : 03-292544 (71)Applicant : TDK CORP  
(22)Date of filing : 11.10.1991 (72)Inventor : UCHIDA TOMOKO  
MORI TERUO

---

## (54) MAGNETOSTRICTIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a magnetostriction material 1 showing magnetostriction higher than that of the conventional magnetostrictive material at a low temp. and furthermore easily manufacturable.

CONSTITUTION: A magnetostrictive material having an atomic ratio compsn. expressed by the following formula is prepd:  $(RM_xCe_{1-x})_y$  Ty; where RM denotes Pr or Nd and T denotes one or more kinds among Fe, Co and Ni as well as  $0 < x < 1.0$  and  $1.0 \leq y \leq 2.0$  are satisfied.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3207892

[Date of registration] 06.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-105992

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3 D	7325-4K		
19/00	H	8928-4K		
H 0 1 L 41/20		9274-4M		

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号	特願平3-292544	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成3年(1991)10月11日	(72)発明者	内田 知子 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72)発明者	森 輝夫 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 磁歪材料およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 低温において従来の超磁歪材料よりもさらに大きな磁歪を示し、しかも製造の容易な磁歪材料を提供する。

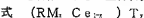
【構成】 下記式で表わされる原子比組成を有する磁歪材料。

式 (RM<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>)T<sub>y</sub>

(ただし上記式において、RMはPrまたはNdであり、TはFe、CoおよびNiの1種以上であり、0<x<1.0、1.0≦y≦2.0である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式で表わされる原子比組成を有する式



(ただし上記式において、RMはPrまたはNdであり、TはFe、CoおよびNiの1種以上であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 2$ である。)

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁歪材料、すなわち、外部磁界を作用させたときに長さが変化する磁性材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】磁性体に外部磁界を作用させると、磁性体は伸びあるいは縮みを生ずる。これを磁歪と称する。磁歪は、例えば、変位制御用あるいは駆動用アクチュエータ、超音波発生用磁歪振動子、超音波遅延線、超音波減波器、可変周波数共振器、各種センサ等に応用されている。

【0003】磁歪材料には、低磁界強度での高い磁歪量、あるいは高い材質強度等が目的・用途に応じて求められ、耐食性に優れている必要がある。従来知られている磁歪材料で常温での飽和磁歪量が $300 \times 10^{-6}$ 以上であるものとしては、

【0004】(i) 鉄と希土類元素 (Tb、Sm、Dy、Ho、Er、Tm) との合金 (米国特許第4,375,372号明細書、同第4,152,178号明細書、同第3,949,351号明細書、同第4,308,474号明細書等)、

【0005】(ii) 鉄族元素およびMnと、Tb、Smとの合金 (米国特許第4,378,258号明細書)、(iii) Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta、W、C、Si、Ge、Sn、B、In、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Eu、Dy、Ho、Er、Yb、Lu、Tmの1種以上と、FeとAlとCoとからなる磁歪材料、およびTi、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta、W、C、Si、Ge、Sn、B、In、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Eu、Er、Yb、Lu、Tmの1種以上と、TbとDyとHoとFeとからなる磁歪材料 (特開昭53-64798号公報) 等が挙げられる。これらの磁歪材料は、RFe<sub>2</sub> ラーベス型金属間化合物と呼ばれるFeと希土類元素Rとの金属間化合物、あるいはこれらに遷移金属等の他の元素が添加されたものであり、ニッケルやフェライトなどの従来用いられている磁歪材料よりも1桁から2桁も大きい飽和磁歪量 $\lambda_s$ を有し、超磁歪材料と呼ばれている。

【0006】RFe<sub>2</sub> ラーベス型金属間化合物のうちT

bFe<sub>2</sub> は、外部磁界強度が高いとき、例えば外部磁界強度20〜25kOe程度での磁歪量は大きい、磁界強度が低いときの磁歪量は十分ではない。このため、Tbの一部をDyで置換した(Tb, Dy)Fe<sub>2</sub> が、低磁界強度での磁歪量を向上させた磁歪材料として汎用されている。また、SmFe<sub>2</sub> は負磁歪材料として利用される。

【0007】このような磁歪材料を利用した機器を屋外に用いる場合、使用温度範囲をかなり広く想定する必要がある。例えば、磁歪を利用した機器は自動車用の種々のバルブなどに適用されるが、この場合、150℃程度の高温から零下50℃程度の低温までほぼリニアな動作を保證する必要がある。しかし、(Tb, Dy)Fe<sub>2</sub> は温度特性が悪く、常温で最適なTbとDyの組成比では、特に0℃以下の低温になると磁気異方性の変化が生じるため、磁歪量が大幅に減少してしまう。従って、使用環境の厳しい機器に用いるために、磁歪材料の温度特性の向上が求められている。また、冷凍設備等に使用される場合、例えば-40℃以下において大きな磁歪量が必要とされる。

【0008】ところで、RFe<sub>2</sub> ラーベス型金属間化合物のうち $\lambda_s$ の理論値が極めて大きいものは、CeFe<sub>2</sub> およびPrFe<sub>2</sub> であり (センサ技術1990年2月号第36ページ)、従来実用化されている超磁歪材料を凌ぐ性能が期待されている。また、PrやCeは、Tbに比べ資源が豊富で安価である。

【0009】しかし、PrFe<sub>2</sub> の合成には32000〜35000気圧程度の超高圧および1000℃程度の高温熱処理が必要であり、CeFe<sub>2</sub> の合成事例はない。また、CeFe<sub>2</sub> は低温での磁歪量の大きい材料として有望であるが、キューリー程度が室温以下なので、合成できたとしても用途が限定されてしまう。

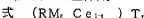
## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情からなされたものであり、低温において従来の超磁歪材料よりもさらに大きな磁歪を示し、しかも製造の容易な磁歪材料を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)の本発明により達成される。

(1) 下記式で表わされる原子比組成を有することを特徴とする磁歪材料。



(ただし上記式において、RMはPrまたはNdであり、TはFe、CoおよびNiの1種以上であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 2$ である。)

## 【0012】

【作用】上記式で表わされる組成を有する本発明の磁歪

材料は、(Tb, Dy)Fe等の従来の超伝導材料を凌ぐ磁歪を示す。特に、 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下の低温域においても300ppm以上の大きな磁歪量( $\Delta l/l$ )を実現することが可能である。

【0013】そして、本発明の磁歪材料は製造の際に超高温および高温熱処理が不要であり、製造が容易である。

【0014】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0015】本発明の磁歪材料は、下記式で表わされる原子比組成を有する。

式  $(\text{RM}_x\text{Ce}_{1-x})\text{T}$ 、

上記式において、RMはPrまたはNdであり、TはFe、CoおよびNiの1種以上であり、

$0 < x < 1.0$ 、好ましくは $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、より好ましくは $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、

$1.0 \leq y \leq 2.0$ 、好ましくは $1.5 \leq y \leq 2.0$ である。

【0016】xが0または1であると、RFe：(Rは希土類金属元素)相が形成できない。 $x < 0.1$ であると、(RM, Ce)Fe：以外の異相の割合が高くなり、また、非常に酸化し易くなって発火が生じることがあり、取り扱いが困難となる。 $x > 0.9$ であると、(RM, Ce)Fe：以外の異相の割合が高くなり、磁歪量が減少する。そして、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ であれば磁歪量を大きくすることができ、特に、RMとしてPrを用い、 $0.4 \leq x \leq 0.6$ とした場合、低温において極めて大きな磁歪量を実現する。

【0017】 $y < 1.0$ であると希土類元素リッチ相が増加し、磁歪量が減少する。 $y > 2.0$ であるとFeリッチ相が析出し、磁歪量が減少する。

【0018】前記式において、yが前記範囲未満となると希土類元素リッチ相が多くなり、前記範囲を超えると(RM, Ce)Fe：相や(RM, Ce)Fe：等の異相が生じ、いずれも磁歪量が減少する。

【0019】Tとしては、キュリー点が常温以上であること、Fe単独、Feの一部をCoで置換したものを用いることが好ましい。また、Mn、Cr、Moなどの元素によって希土類元素とこれらの合金を作ることによって強度が向上することも考えられるので、これらの元素が含有されていてもよい。

【0020】本発明の磁歪材料の製造方法に特に制限はないが、高速急冷後、熱間加工する方法を用いることが好ましい。

【0021】この方法では、まず、冷却ロール等の冷却用基体に溶湯状原料合金を接触させて急冷し、薄帯状やフレーク(薄片)状、粒状などの急冷合金を作製する。急冷条件は特に限定されず、合金組成などに応じて適宜決定すればよい。急冷合金の組織構造は冷却速度によつ

て異なるが、通常、アモルファス状態か、あるいは希土類元素単体、(RM, Ce)Fe：相、(RM, Ce)Fe：相等の微細結晶が混在する状態である。

【0022】次いで、必要に応じて粉砕した後、熱間加工を施す。熱間加工の条件は特に限定されないが、印加する圧力は $100\text{kgf/cm}^2$ 以上、特に $1000\text{kgf/cm}^2$ 以上とすることが好ましい。また、保持温度は $400 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、特に $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。

10 【0023】熱間加工後、常温まで冷却する。

【0024】熱間加工には通常のホットプレスを利用してもよいが、短時間で緻密化が可能であり高速昇温が可能であるプラズマ活性化焼結(PAS)を利用すれば、酸化が防止でき、また、コスト的にも有利である。プラズマ活性化焼結では、急冷合金粒子をプラズマ中において活性化した後、焼結する。この場合、プラズマ発生方式、用いるプラズマ活性化焼結装置等に特に制限はないが、好適例として、図1に示されるプラズマ活性化焼結装置1を用いて説明する。

20 【0025】まず、装置1の型枠4内のパンチ3、3間に、急冷合金粒子5を入れる。次いでパンチ3、3にてプレスし、真空中にて電極2、2間に電流を流してプラズマを発生させた後、通電電流を流して焼結する。なお、プラズマ発生電流には、通常、パルス幅 $20 \times 10^{-3} \sim 900 \times 10^{-3}$ 秒程度のパルス電流を使用する。

【0026】より詳細なメカニズムは下記のとおりである。

【0027】電極2、2間に印加したパルス電圧が所定の値に達すると電極と急冷合金粒子との接触面および急冷合金粒子相互の接触面は絶縁破壊を起こし放電が発生する。このとき急冷合金粒子の表面は、陰極から飛び出した電子と、陽極で発生したイオン衝撃とによって十分に浄化される。また、スパークによる放電衝撃圧力が粒子に加わる。そして、この放電衝撃圧力は粒子に歪を与え、原子の拡散速度を向上させる。

【0028】後続する通電電流によるジュール熱は、接触点を中心に広がり、急冷合金粒子を塑性変形しやすくする。特に、接触部の原子は活性化され移動しやすい状態にあるため、急冷合金粒子に圧力を加えただけで粒子間隙は充填し、原子は拡散を始める。また、電界が存在するため、金属イオンは電気的にも容易に移動する。

【0029】これらの結果、焼結時間が短縮化し、粒子の酸化を防止できる。

【0030】このようなプラズマ活性化焼結における諸条件は、通常、以下のようすることが好ましい。  
プレス圧力： $1000 \sim 2000\text{kgf/cm}^2$  程度  
プラズマ発生時間： $1 \sim 3$ 分程度  
プラズマ雰囲気： $10^{-3} \sim 10^{-5}$  Torr  
焼結時の最高温度： $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 程度  
最高温度での保持時間： $0 \sim 10$ 分程度

通電電流: 1500~3000A程度

【0031】なお、以上の説明は一例であり、このほか、雰囲気としてはAr等の不活性ガス、酸素分圧をコントロールしたN<sub>2</sub>ガス等でもよく、その他の諸条件も使用する装置、プラズマ発生方式等により適宜選択される。

【0032】上記したような熱間加工により、通常、(RM, Ce) Fe<sub>2</sub>系の結晶粒と希土類元素リッチな結晶粒界とから構成される多結晶磁歪材料が得られるが、本発明の磁歪材料は単結晶であってもよい。

【0033】なお、この他の一般的な合金製造法、例えば、アークメルト法、ブリッジマン法、方向性凝固法、ゾーンメルト法、高周波溶解法、粉末冶金法、遠心鋳造法等から適当な方法を選択して本発明の磁歪材料を製造してもよい。これらの製造方法は、例えば米国特許第4,308,474号明細書、同第3,949,351号明細書、同第4,378,258号明細書、同第4,375,372号明細書、同第4,158,368号明細書、同第4,152,178号明細書、同第4,609,402号明細書、同第4,374,665号明細書、特公昭61-33892号公報、特開昭58-3294号公報等に記載されている。これらの方法により製造された磁歪材料には、必要に応じてアニール処理が施されることが好ましい。

【0034】なお、本発明の磁歪材料は、必要に応じ異方性化されてもよい。

【0035】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0036】浴湯状の原料合金を片ロール法により高速\*30

\*急冷して、フレック状の急冷合金を得た。次いで、図1に示される構成のプラズマ活性化焼結装置を用いて急冷合金を焼結し、下記表1に示される磁歪材料サンプルを作製した。プラズマ発生方式および焼結条件は下記のとおりとした。

プラズマ発生方式: パルス幅30×10<sup>-8</sup>秒のパルス電流

プレス圧力: 2000kgf/cm<sup>2</sup>

プラズマ発生時間: 1分

10 プラズマ雰囲気: 5×10<sup>-5</sup>Torr

焼結時の最高温度: 550℃

最高温度での保持時間: 1分

電流: 2300A

焼結雰囲気: 5×10<sup>-5</sup>Torr

【0037】各サンプルの原子比組成を表1に示す。これらのサンプルについて、測定時の環境温度を変化させて磁歪量を測定した。なお、磁歪量の測定はストレインゲージで行なった。測定時の印加磁界強度は1kOeとした。結果を表1に示す。

20 【0038】また、サンプルNo. 3のX線回折チャートを図2(a)に、サンプルNo. 6のX線回折チャートを図2(b)に示す。これらのチャートには、RFe<sub>2</sub>のピークが観察される。

【0039】なお、比較のために、上記と同様にして(Tb, Dy) Fe<sub>2</sub>系のサンプルNo. 1を作製した。この比較サンプルについても上記と同様な測定を行なった。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

サンプル No.	組 成 (原子比)	磁歪量 (ppm, 磁界強度1 kOe)				
		-50℃	-20℃	0℃	20℃	50℃
1 (比較)	Tb <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> Fe <sub>1.8</sub>	199	273	488	576	557
2	Pr <sub>0.3</sub> Ce <sub>0.7</sub> Fe <sub>1.8</sub>	125	110	86	62	23
3	Pr <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.8</sub>	368	343	320	261	210
4	Pr <sub>0.7</sub> Ce <sub>0.3</sub> Fe <sub>1.8</sub>	80	79	68	63	53
5 (比較)	Pr <sub>1.0</sub> Fe <sub>1.8</sub>	17	14	13	11	2
6	Nd <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.8</sub>	79	78	78	79	69

【0041】上記実施例の結果から、本発明の効果は明らかである。すなわち、本発明のサンプルNo. 2~4お

よび6では、-50℃まで磁歪量の減少がみられず、極めて広い温度範囲において使用可能であることがわか

る。これに対し、比較サンプルNo. 1では、低温における磁歪量の減少が著しく、安定した磁歪量が得られていない。なお、サンプルNo. 5は、X線回折の結果、 $RFe_2$ 相が形成されていないことがわかった。

【0042】

【発明の効果】本発明の磁歪材料は、 $RFe_2$ ラーベス型金属間化合物において、RとしてPrとCeまたはNdとCeとを組み合わせる。これにより、(Tb, Dy)  $Fe_2$ 等の従来の超磁歪材料を凌ぐ磁歪量が低温において得られ、広い温度範囲で使用可能となる。しかも、本発明の磁歪材料は製造の際に超高压および高温熱処理が不要であり、製造が容易である。

\* 【図面の簡単な説明】

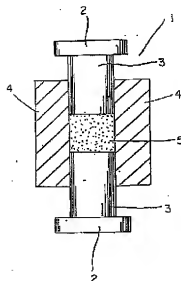
【図1】本発明の磁歪材料の製造に用いるプラズマ活性化焼結装置の一例が示される断面図である。

【図2】(a)および(b)は、本発明の磁歪材料のX線回折チャートである。

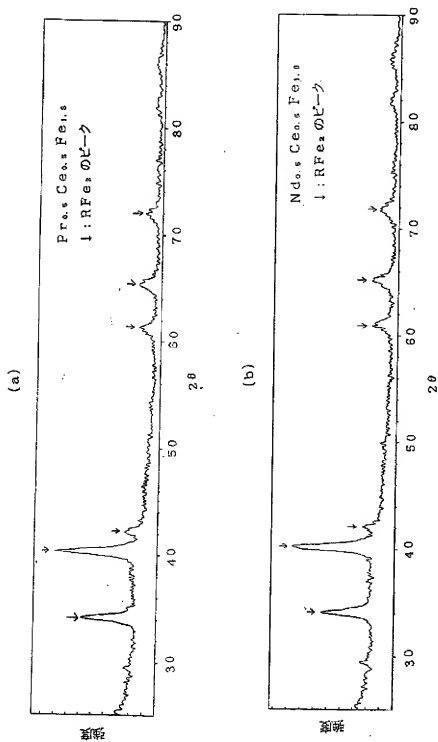
【符号の説明】

- 1 プラズマ活性化焼結装置
- 2 電極
- 3 パンチ
- 4 型枠
- 5 急冷合金粒子

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年11月24日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】磁歪材料およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式で表わされる原子比組成を有する

$$\text{式 } (R M_x C e_{1-x}) T_y$$

(ただし上記式において、RMはPrまたはNdであり、

TはFe、CoおよびNiの1種以上であり、

 $0 < x < 1$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、

である。)

【請求項2】請求項1の磁歪材料を製造する方法であって、冷却用基体に溶湯状原料合金を接触させて急冷し、得られた急冷合金に熱間加工を施す工程を有することを特徴とする磁歪材料の製造方法。

【請求項3】前記急冷合金を粉砕した後に熱間加工を施す請求項2の磁歪材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁歪材料、すなわち、外部磁界を作用させたときに長さが変化する磁性材料と、その製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】磁性体に外部磁界を作用させると、磁性体は伸びあるいは縮みを生ずる。これを磁歪と称する。磁歪は、例えば、変位制御用あるいは駆動用アクチュエータ、超音波発生用磁歪振動子、超音波遅延線、超音波濾波器、可変周波数共振器、各種センサ等に応用されている。

【0003】磁歪材料には、低磁歪強度での高い磁歪量、あるいは高い材質強度等が目的・用途に応じて求められ、耐食性に備わっている必要もある。従来知られている磁歪材料で常温での飽和磁歪量が $300 \times 10^{-4}$ 以上であるものとしては、

【0004】(i)鉄と希土類元素(Tb、Sm、Dy、Ho、Er、Tm)との合金(米国特許第4,375,372号明細書、同第4,152,178号明細書、同第3,949,351号明細書、同第4,308,474号明細書等)、

【0005】(ii)鉄族元素およびMnと、Tb、Smとの合金(米国特許第4,378,258号明細書)、  
(iii)Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta、W、Co、Si、Ge、Sn、B、In、L

a、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Eu、Dy、Ho、Er、Yb、Lu、Tmの1種以上と、FeとAlとCoとからなる磁歪材料、およびTi、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta、W、C、Si、Ge、Sn、B、In、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Eu、Er、Yb、Lu、Tmの1種以上と、TbとDyとHoとFeとからなる磁歪材料(特開昭53-64798号公報)等が挙げられる。これらの磁歪材料は、RFe<sub>2</sub>：ラーベス型金属間化合物と呼ばれるFeと希土類元素Rとの金属間化合物、あるいはこれらに遷移金属等の他の元素が添加されたものであり、ニッケルやフェライトなどの従来用いられている磁歪材料よりも1桁から2桁も大きい飽和磁歪量 $\lambda_s$ を有し、超磁歪材料と呼ばれている。

【0006】RFe<sub>2</sub>：ラーベス型金属間化合物のうちTbFe<sub>2</sub>は、外部磁歪強度が高いとき、例えば外部磁界強度20～25kOe程度での磁歪量は大きい、磁界強度が低いときの磁歪量は十分ではない。このため、Tbの一部をDyで置換した(Tb, Dy)Fe<sub>2</sub>が、低磁界強度での磁歪量を向上させた磁歪材料として汎用されている。また、SmFe<sub>2</sub>は負磁歪材料として利用される。

【0007】このような磁歪材料を利用した機器を屋外にて用いる場合、使用温度範囲をかなり広く想定する必要がある。例えば、磁歪を利用した機器は自動車用の種々のバルブなどに適用されるが、この場合、150℃程度の高温から零下50℃程度の低温までほぼリニアな動作を保证する必要がある。しかし、(Tb, Dy)Fe<sub>2</sub>は温度特性が悪く、常温で最適なTbとDyの組成比では、特に0℃以下の低温になると磁気異方性の変化が生じるため、磁歪量が大幅に減少してしまう。従って、使用環境の厳しい機器に用いるために、磁歪材料の温度特性の向上が求められている。また、冷凍設備等に使用される場合、例えば-40℃以下において大きな磁歪量が必要とされる。

【0008】ところで、RFe<sub>2</sub>：ラーベス型金属間化合物のうち $\lambda_s$ の理論値が極めて大きいものは、CeFe<sub>2</sub>およびPrFe<sub>2</sub>であり(センサ技術1990年2月号第36ページ)、従来実用化されている超磁歪材料を凌ぐ性能が期待されている。また、PrやCeは、Tbに比べ資源が豊富で安価である。

【0009】しかし、PrFe<sub>2</sub>の合成には32000～35000気圧程度の超高圧および1000℃程度の高温熱処理が必要である。CeFe<sub>2</sub>は低温での磁歪量の大きい材料として有望であるが、合成に長時間を要し、また、キュリー温度が室温以下なので、用途が限定されてしまう。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事



情からなされたものであり、低温において従来の超磁歪材料よりもさらに大きな磁歪を示し、しかも製造の容易な磁歪材料を提供することを目的とする。

# 【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(3)の本発明により達成される。

(1) 下記式で表わされる原子比組成を有することを特徴とする磁歪材料。

$$\text{式 } (\text{RM}, \text{Ce}_x) \text{ T},$$

(ただし上記式において、RMはPrまたはNdであり、TはFe、CoおよびNiの1種以上であり、

$$0 < x < 1.0,$$

$$1.0 \leq y \leq 2.0$$

である。)

(2) 上記(1)の磁歪材料を製造する方法であって、冷却用基体に溶湯状原料合金を接触させて急冷し、得られた急冷合金に熱間加工を施す工程を有することを特徴とする磁歪材料の製造方法。

(3) 前記急冷合金を粉砕した後に熱間加工を施す上記(2)の磁歪材料の製造方法。

# 【0012】

【作用】上記式で表わされる組成を有する本発明の磁歪材料は、(Tb, Dy) Fe<sub>2</sub>等の従来の超磁歪材料を凌ぐ磁歪を示す。特に、-10℃以下の低温域においても300ppm以上の大きな磁歪量( $\Delta L/L$ )を実現することが可能である。

【0013】そして、本発明の磁歪材料は製造の際に超高温および高温熱処理が不要であり、製造が容易である。

# 【0014】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0015】本発明の磁歪材料は、下記式で表わされる原子比組成を有する。

$$\text{式 } (\text{RM}, \text{Ce}_x) \text{ T},$$

上記式において、RMはPrまたはNdであり、TはFe、CoおよびNiの1種以上であり、 $0 < x < 1.0$ 、好ましくは $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、より好ましくは $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $1.0 \leq y \leq 2.0$ 、好ましくは $1.5 \leq y \leq 2.0$ である。

【0016】xが小さすぎるとキュリー温度が非常に低くなって常温で磁性をもたなくなり、また、非常に酸化し易くなって発火が生じることがあり、取り扱いが困難となる。さらに、 $x=0$ のときは合成に長時間を要するようになる。xが大きすぎると、後述する熱間加工時の圧力を極めて高くしなければ(RM, Ce) Fe<sub>2</sub>以外の異相の割合が高くなってしまい、磁歪量が減少する。これは $x=1$ のときに最も顕著である。そして、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ であれば、熱間加工時の圧力を低くした場合でも常温および低温において大きな磁歪量が得られ、

特に、RMとしてPrを用い、 $0.4 \leq x \leq 0.6$ とした場合、低温において極めて大きな磁歪量が実現する。

【0017】 $y < 1.0$ であると希土類元素リッチ相が増加し、磁歪量が減少する。 $y > 2.0$ であるとFeリッチ相が析出し、磁歪量が減少する。

【0018】前記式において、yが前記範囲未満となると希土類元素リッチ相が多くなり、前記範囲を超えると(RM, Ce) Fe<sub>2</sub>と相等の異相が生じ、いずれも磁歪量が減少する。

【0019】Tとしては、キュリー点が常温以上であることから、Fe単独、Feの一部をCoで置換したものを用いることが好ましい。また、Mn、Cr、Moなどの置換によって希土類元素とこれらの合金を作ることによって強度が向上することも考えられるので、これらの元素が含有されていてもよい。

【0020】本発明の磁歪材料の製造方法に特に制限はないが、高速急冷後、熱間加工する方法を用いることが好ましい。

【0021】この方法では、まず、冷却ロール等の冷却用基体に溶湯状原料合金を接触させて急冷し、薄帯状やフレーク(薄片)状、粒状などの急冷合金を作製する。急冷条件は特に限定されず、合金組成などに応じて適宜決定すればよい。急冷合金の組織構造は冷却速度によって異なるが、通常、アモルファス状態か、あるいは希土類元素単体、(RM, Ce) Fe<sub>2</sub>と相等の微細結晶が混在する状態である。

【0022】次いで、必要に応じて粉砕した後、熱間加工を施す。熱間加工の条件は特に限定されないが、印加する圧力は $100 \text{ kgf/cm}^2$ 以上、特に $1000 \text{ kgf/cm}^2$ 以上とすることが好ましい。なお、本発明では、熱間加工時の印加圧力を $2000 \text{ kgf/cm}^2$ 以下、特に $1000 \text{ kgf/cm}^2$ 以下とした場合でも、大きな磁歪量が得られる。また、保持温度は好ましくは $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ である。なお、この場合、被加工物の温度は好ましくは $500 \sim 850^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $600 \sim 750^\circ\text{C}$ 程度となる。

【0023】熱間加工後、常温まで冷却する。

【0024】熱間加工には通常のホットプレスを利用してもよいが、短時間で緻密化が可能であり高速昇温が可能であるプラズマ活性化焼結(PAS)を利用すれば、酸化が防止でき、また、コスト的にも有利である。プラズマ活性化焼結では、急冷合金粒子をプラズマ中において活性化した後、焼結する。この場合、プラズマ発生方式、用いるプラズマ活性化焼結装置等に特に制限はないが、好適例として、図1に示されるプラズマ活性化焼結装置1を用いて説明する。

【0025】まず、装置1の型枠4内のパンチ3、3間に、急冷合金粒子5を入れる。次いでパンチ3、3にてプレスし、真空中にて電極2、2間に電流を流してプラズマを発生させた後、通電電流を流して焼結する。な

お、プラズマ発生電流には、通常、パルス幅  $20 \times 10^{-4} \sim 900 \times 10^{-4}$  秒程度のパルス電流を使用する。

【0026】より詳細なメカニズムは下記のとおりである。

【0027】電極2、2間に印加したパルス電圧が所定の値に達すると電極と急冷合金粒子との接触面および急冷合金粒子相互の接触面は絶縁破壊を起こし放電が発生する。このとき急冷合金粒子の表面は、陰極から飛び出した電子と、陽極で発生したイオン衝撃とによって十分に浄化される。また、スパークによる放電衝撃圧力が粒子に加わる。そして、この放電衝撃圧力は粒子に歪を与え、原子の拡散速度を向上させる。

【0028】後続する通電電流によるジュール熱は、接触点を中心に広がり、急冷合金粒子を塑性変形しやすくする。特に、接触部の原子は活性化され移動しやすい状態にあるため、急冷合金粒子に圧力を加えただけで粒子間隙は接近し、原子は拡散を始める。また、電界が存在するため、金属イオンは電気的にも容易に移動する。

【0029】これらの結果、焼結時間が短縮化し、粒子の酸化を防止できる。

【0030】このようなプラズマ活性化焼結における諸条件は、通常、以下のようにすることが好ましい。

プレス圧力:  $1000 \text{ kgf/cm}^2$  程度以上

プラズマ発生時間:  $1 \sim 3$  分程度

プラズマ雰囲気:  $10^{-3} \sim 10^{-5}$  Torr

焼結時の最高温度:  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  程度 (焼結体の温度は  $600 \sim 750^\circ\text{C}$  程度)

最高温度での保持時間:  $0 \sim 10$  分程度

通電電流:  $1500 \sim 3000 \text{ A}$  程度

【0031】なお、以上の説明は一例であり、このほか、雰囲気としては Ar 等の不活性ガス、酸素分圧をコントロールした  $\text{N}_2$  ガス等でもよく、その他の諸条件も使用する装置、プラズマ発生方式等により適宜選択される。

【0032】上記したような熱間加工により、通常、(RM, C) Fe: 相の結晶粒と希土類元素リッチな結晶粒界とから構成される多結晶磁歪材料が得られるが、本発明の磁歪材料は単結晶であってもよい。

【0033】なお、この他の一般的な合金製造法、例えば、アークメルト法、ブリッジマン法、一方向性凝固法、ゾーンメルト法、高周波溶解法、粉末冶金法、遠心製造法等から適当な方法を選択して本発明の磁歪材料を製造してもよい。これらの製造方法は、例えば米国特許第4,308,474号明細書、同第3,949,351号明細書、同第4,378,258号明細書、同第

4,375,372号明細書、同第4,158,368号明細書、同第4,152,178号明細書、同第4,609,402号明細書、同第4,374,665号明細書、特公昭61-33892号公報、特開昭58-3294号公報等に記載されている。これらの方法により製造された磁歪材料には、必要に応じてアニール処理が施されることが好ましい。

【0034】なお、本発明の磁歪材料は、必要に応じ異方性化されてもよい。

【0035】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0036】溶湯状の原料合金を片ロール法により高速急冷して、フレック状の急冷合金を得た。次いで、図1に示される構成のプラズマ活性化焼結装置を用いて急冷合金を焼結し、下記表1に示される磁歪材料サンプルを作製した。プラズマ発生方式および焼結条件は下記のとおりとした。

プラズマ発生方式: パルス幅  $30 \times 10^{-4}$  秒のパルス電流

プレス圧力:  $2000 \text{ kgf/cm}^2$

プラズマ発生時間: 1分

プラズマ雰囲気:  $5 \times 10^{-4}$  Torr

焼結時の最高温度: 金型温度  $550^\circ\text{C}$  (焼結体温度は  $670^\circ\text{C}$ )

最高温度での保持時間: 1分

電流:  $2300 \text{ A}$

焼結雰囲気:  $5 \times 10^{-4}$  Torr

【0037】各サンプルの原子比組成を表1に示す。これらのサンプルについて、測定時の環境温度を変化させて磁歪量を測定した。なお、磁歪量の測定はストレーンゲージで行なった。測定時の印加磁界強度は  $1 \text{ kOe}$  とした。結果を表1に示す。

【0038】また、X線回折チャートを図2(a)に、サンプルNo. 6のX線回折チャートを図2(b)に示す。これらのチャートには、 $\text{RFe}_2$  のピークが観察される。

【0039】なお、比較のために、上記と同様にして (Tb, Dy) Fe: 系のサンプルNo. 1を作製した。この比較サンプルについても上記と同様な測定を行なった。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

サンプル No.	組 成 (原子比)	磁歪量 (ppm, 磁界強度 1 kOe)				
		-50℃	-20℃	0℃	20℃	50℃
1 (比較)	Tb <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> Fe <sub>1.8</sub>	199	273	488	576	557
2	Pr <sub>0.3</sub> Ce <sub>0.7</sub> Fe <sub>1.8</sub>	125	110	86	62	23
3	Pr <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.8</sub>	369	343	320	261	210
4	Pr <sub>0.7</sub> Ce <sub>0.3</sub> Fe <sub>1.8</sub>	80	79	68	63	53
5 (比較)	Pr <sub>1.0</sub> Fe <sub>1.8</sub>	17	14	13	11	2
6	Nd <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.8</sub>	79	78	78	79	69

【0041】上記実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、本発明のサンプルNo. 2～4および6では、-50℃まで磁歪量の減少がみられず、極めて広い温度範囲において使用可能であることがわかる。これに対し、比較サンプルNo. 1では、低温における磁歪量の減少が著しく、安定した磁歪量が得られていない。なお、サンプルNo. 5は、X線回折の結果、RFe<sub>2</sub>相が形成されていないことがわかった。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明の磁歪材料は、RFe<sub>2</sub>：ラーベス型金属間化合物において、RとしてPrとCeまたはNdとCeとを組み合わせる。これにより、(Tb, Dy)Fe<sub>2</sub>等の従来の磁歪材料を凌ぐ磁歪量が低温において得られ、広い温度範囲で使用可能となる。しか

も、本発明の磁歪材料は製造の際に超高压および高温熱処理が不要であり、製造が容易である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の磁歪材料の製造に用いるプラズマ活性化焼結装置の一例が示される断面図である。

【図2】(a)および(b)は、本発明の磁歪材料のX線回折チャートである。

#### 【符号の説明】

- 1 プラズマ活性化焼結装置
- 2 電極
- 3 パンチ
- 4 型枠
- 5 急冷合金粒子